

201 直接メタノール燃料電池の効率に関する研究

国松昌幸
(武藏工業大学大学院)

首藤登志夫
(武藏工業大学)

村瀬功
(司測研)

Analysis of Thermal Efficiency in a Direct Methanol Fuel Cell

Masayuki Kunimatsu
(Musashi I.T. Graduate School)

Toshio Shudo
(Musashi Institute of Technology)

Isao Murase
(Tsukasa Sokken Co.)

Methanol has many advantages as a fuel for fuel cells compared with hydrogen. There are two types of fuel cell systems using methanol as fuel. One is methanol reform type, and the other is direct methanol type. The direct methanol type fuel cell system consists of simple and compact equipments, and suited for automobile use. This research analyzed characteristics of power output and thermal efficiency in a direct methanol type fuel cell. Influences of membrane thickness, cell temperature, and methanol solution concentration on power output and thermal efficiency were analyzed.

Key Words : Fuel Cell, Methanol, Performance / Thermal Efficiency, Methanol Crossover, Methanol Concentration, Membrane Thickness, Cell Temperature

1. 緒 言

高効率かつ低公害な燃料電池を用いた電気自動車の利用は、化石燃料の枯渇、大気汚染、および地球温暖化などの問題を解決する有効手段の一つであり、燃料電池に関して数多くの研究開発が行われている。

燃料電池の燃料としては、輸送、補給、貯蔵が容易なメタノールが有望である。その中で、現在主流と考えられているメタノール改質型燃料電池では、気化器、触媒燃焼器、改質器、およびCO選択酸化器などの複雑かつ大型の装置が必要であり、システムの小型化などが解決すべき課題として残されている。

一方、メタノールを改質せずに燃料電池へ直接供給して発電を行う直接メタノール型燃料電池(以下DMFC)は、改質器などの装置を必要としないため、コンパクトであり自動車用以外にも、家庭用、移動用、および携帯用等の電源として期待されている。しかし、DMFCではメタノールの活性が低いことや、メタノールが電解質膜を透過してしまうクロスオーバーのために出力や効率が低いことが解決すべき課題である。

本研究では、新たに開発したメタノール濃度測定装置を使用し、これまであまり報告されていないDMFCにおけるメタノール消費量を詳細に測定し効率を算出した。そして、電解質膜厚さ、セル温度、メタノール水溶液濃度などがDMFCの出力および効率に与える影響を調べ基本的な性能特性の解析を行った。

2. 実験装置および方法

本研究に使用した実験装置の概略を図1に、燃料電池諸元および実験条件を表1に示す。メタノール消費量は供給前後のメタノール濃度および流量を測定することで算出した。さ

らに、メタノール消費量およびその際の電池出力から効率を算出した。使用したMEA (Membrane Electrode Assembly)は田中貴金属工業製、燃料電池評価装置(FCT-2000)およびセル(FC25-01SP)はGlobeTech社製、メタノール供給装置(GT-1000DM)およびメタノール濃度測定装置(ITL100)は司測研製である。

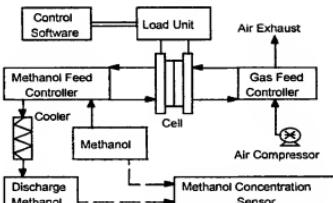


Fig.1 Schematic diagram of experimental system

Table 1 Fuel cell specifications and experimental conditions

Proton exchange membrane	Nafion 112, 115, 117
Catalyst	Anode: Pt-Ru/C, 1mg/cm ² Cathode: Pt/C, 1mg/cm ²
Surface area	25cm ²
Anode feed (MeOH+H ₂ O)	10cc/min, 2atm
Methanol concentration	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7wt%
Cathode feed (Air)	5000cc/min, 2atm
Cell temperature	90, 100, 110°C

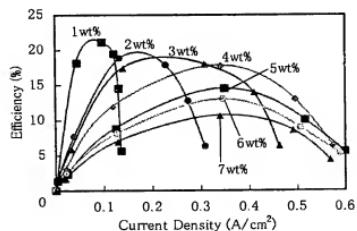
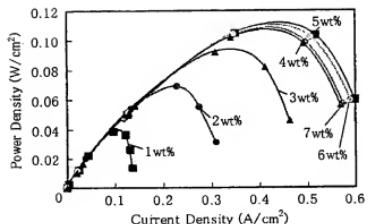


Fig. 2 DMFC performance for different methanol concentration with Nafion 117 at 100°C

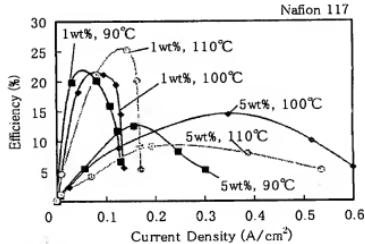
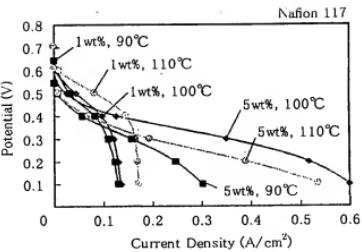


Fig. 3 DMFC performance at different cell temperature

3. 実験結果および考察

3.1. メタノール濃度の影響

図2に、燃料のメタノール水溶液の濃度が出力および効率に及ぼす影響を調べた結果を示す。使用した電解質膜はNafion117、セル温度は100°Cである。最も高い出力が得られたメタノール濃度は5wt%である。従来報告されている結果と同様である。一方、効率が最高となったメタノール濃度はそれよりも低く、1wt%程度である。これは、メタノール濃度が低いほどクロスオーバーによる損失が小さくなるためと考えられる。以上より、出力と効率に対する最適なメタノール濃度は異なっており、使用状況に応じてメタノール濃度を変化させることも考慮する必要がある。

また、いずれのメタノール濃度においても、出力が最高となる電流密度と効率が最高となる電流密度にはあまり差がないことが分かる。これは水素や改質ガスを燃料とする場合には電流密度が高いほどIRによる電圧低下が大きくなるため効率も低下するが、DMFCではIRによる電圧低下に加えてメタノールのクロスオーバーも影響していることが考えられ、とくに低電流密度ではクロスオーバーの影響が大きいことが予想される。

以上の結果は、Nafion112および115においても同様であり、メタノール濃度が6wt%以上の場合には出力および効率が低下するため、以降はとくに1wt%および5wt%のメタノール水溶液濃度を中心として実験を行った。

3.2. セル温度の影響

セル温度がDMFCの出力および効率に及ぼす影響を調べた結果を図3に示す。使用した膜はNafion117、設定したセル温度は90°C、100°C、および110°Cの3通りである。

メタノール濃度が1wt%の場合にはセル温度が高いほど出力および効率が向上している。これは、燃料電池は化学反応により電気エネルギーを得るためにセル温度が高いほど電極反応が活発になること、およびNafionなどのパーカルオロスルホン酸膜は温度の上昇にともないイオン伝導率が増加することによるものと考えられる。しかし、メタノール濃度が5wt%の場合には、セル温度が110°Cにおいて性能が低下していることが分かる。これについては、メタノールのクロスオーバーが影響を及ぼしていることが考えられる。

以上より、セル温度はメタノール濃度とともにセル性能に大きな影響を及ぼすことが明らかである。

3.3. 電解質膜厚さの影響

電解質膜厚さが出力および効率に及ぼす影響を調べるために、Nafion112、115、117における電流・電圧特性および効率を比較した結果を図4に示す。設定したセル温度は100°Cであり、メタノール濃度は、効率が最高となった1wt%および出力が最高となった5wt%の2通りである。膜厚が厚いほどメタノールのクロスオーバーが減少し性能低下が抑制されるとも考えられるが、実験結果では膜厚が最も薄いNafion112が性能の点で優れており、メタノール濃度1wt%において30%程度の効率、5wt%において約0.16W/cm²の出力が得られて

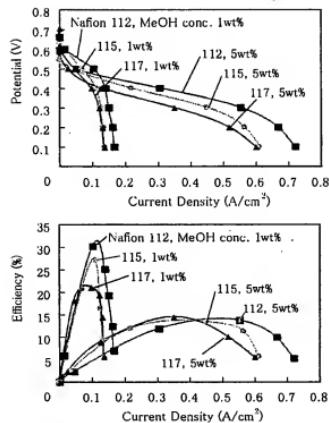


Fig.4 Comparison of Nafion 112, 115, and 117 at 100°C

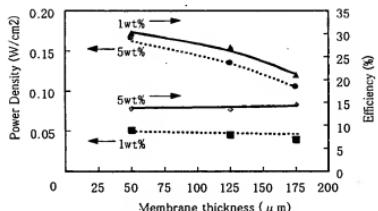


Fig.5 Influence of membrane thickness on power density and efficiency

いわゆる、膜厚が薄い場合には、クロスオーバーは増加するものの、同時に膜抵抗が低減するため、膜抵抗低減の効果がクロスオーバー増加による損失を上回り、性能が向上したと考えられる。図5は膜厚に対する出力および効率の様子であるが、より薄い膜を使用することによりさらなる性能向上の可能性がある。

図6に、Nafion112, 115, 117における、理論効率 η_{th} 、電圧効率 η_v 、電流効率 η_i 、および実効率 η_e を示す。セル温度は100°C、メタノール濃度は1wt%である。ここで、 η_{th} はメタノールの酸化反応により理論的に求まる効率、 η_v は理論電圧と実際の電池電圧から求まる効率、 η_i は燃料のリーケなどの損失により決まる効率である。 η_e は電池の実際の効率であり、これらは以下の関係にある⁽²⁾。

$$\eta_e = \eta_{th} \cdot \eta_v \cdot \eta_i \quad (1)$$

η_v より、電解質膜が厚くなるほど損失が大きい、すなわち

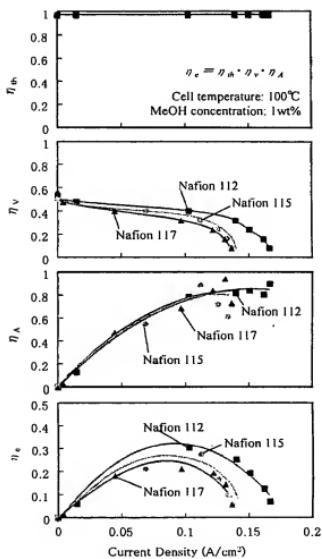


Fig.6 Influence of membrane on components of efficiency

膜抵抗によるIR損失が大きいことが分かる。一方、 η_e の電解質膜による変化は小さいことが分かる。これはメタノール濃度が1wt%と低いため、クロスオーバーによる損失が充分に少ないものと考えられる。電解質膜により η_v は変化せず、 η_i が変化していることから、この場合では電解質膜中のIR損失による電圧効率 η_v が実効率 η_e の変化に対して支配的な因子であることが分かる。

3.4.メタノールクロスオーバー量の検討

実際にプロトンとなり電荷の移動を担うことによって消費されたメタノール量(以下プロトン生成メタノール量)は電流値に対して決まる。そして、メタノール消費量からプロトン生成量を差し引いたものがクロスオーバーによって失われたメタノール量であるとすれば、クロスオーバー量の算出が可能である。

図7に、電流密度に対する、メタノール消費率、プロトン生成率、およびクロスオーバー率を示す。プロトン生成率は電流値と同義であるため電流密度に比例して増加する。一方、電流密度の増加にともなってメタノール消費率は上昇するが、クロスオーバー率は減少することが分かる。これについては、電流密度の増加にともないメタノールの需要が増加し、電解質膜の界面におけるメタノール濃度が低下したことなどが原因として考えられる。

次に、メタノール濃度、セル温度、および電解質膜厚さが

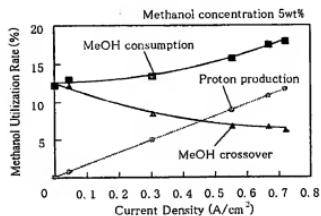
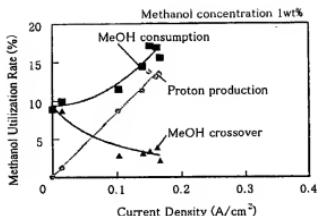


Fig. 7 Consumption and crossover of methanol

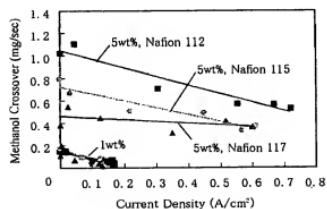


Fig. 8 Influence of current density on crossover

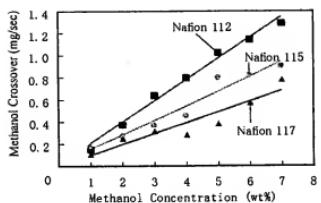


Fig. 9 Influence of methanol concentration on crossover

クロスオーバー量に及ぼす影響を調べた。図8より、電流密度の増加にともないクロスオーバー量が減少すること、およびメタノール濃度5wt%に比べて1wt%ではクロスオーバー量が

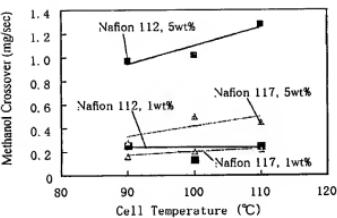


Fig. 10 Influence of cell temperature on crossover

大きく減少していることが分かる。

図9に、開回路時つまり電流密度0のときのメタノール濃度に対するメタノールクロスオーバー量の計算結果を示す。図9から、メタノール濃度に比例してクロスオーバー量が増加しており、またその増加率は電解質膜厚が薄いほど大きくなることが分かる。

図10にセル温度に対するメタノールクロスオーバー量の特性を示す。何れの電解質膜およびメタノール濃度においても、セル温度の上昇にともなってクロスオーバー量が増加する傾向があることが分かる。

4. 結 言

本研究において得られた結果は以下のとおりである。

1. DMFCにおいて、メタノール濃度が1wt%の条件で30%程度の効率が、5wt%で0.16W/cm²の出力が得られた。
2. 出力と効率に対する最適なメタノール濃度は異なることから、使用状況に応じてメタノール濃度を選択する必要がある。
3. 電解質膜厚さが薄いほど電池の出力および効率が高い。
4. メタノール消費量およびプロトン生成量の関係から、DMFCにおけるクロスオーバー量には以下の傾向があることが分かった。
 (a)セル温度の上昇にともない増大する。
 (b)電流密度の増加にともない減少する。
 (c)メタノール濃度に比例して増大する。
 (d)電解質膜厚が薄くなるほど増大する。

謝 辞

本研究にあたり、貴重な助言ならびに実験試料の提供を頂いた田中貴金属株式会社、多大な協力を頂いた同技術部多田氏、ならびに関係各位に深い謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) Hogarth, M. P., Hards, G. A.: Direct Methanol Fuel Cells Technological Advances and Further Requirements, Platinum Metals Review, 40-4, p150-159 (1996)
- 2) 電気学会 燃料電池運転性調査専門委員会:燃料電池発電、コロナ社 (1994)